Beiträge

zur

Kenntniss der Terebinsäure.

INAUGURAL-DISSERTATION,

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

philosophischen Facultät zu Marburg

vorgelegt

von

Wilhelm Roser
aus Marburg.

Marburg.
Universitäts-Buchdruckerei. (R. Friedrich).
1882.

Beiträge zur Kenntniss der Terebinsäure.

Die vorliegende Abhandlung zerfällt in folgende Abschnitte, deren Zusammenhang sich an den betreffenden Stellen ergibt:

1) Geschichte der Terebinsäure und ihrer Derivate.
2) Einwirkung von Natrium und Natriumalkoholat auf Terebinsäureäther. (Saurer Teraconsäureäther, Teraconsäure, Bernsteinsäure).
3) Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Terebinsäure. (α Chlorterebinsäure, Terebilensäure, Oxyterebinsäure, Chlorterebilensäure).
4) Über Isopropylbernsteinsäure; ein Versuch zur Synthese der Terebinsäure.
5) Discussion der gemachten Beobachtungen.

Geschichte der Terebinsäure und ihrer Derivate.

Die von Bromeis[1] entdeckte Terebinsäure, für welche Rabourdin[2] die Molekular-Formel $C_7 H_{10} O_4$ feststellte, wurde zuerst durch Caillot[3] eingehend untersucht. Caillot, welcher sich das Studium aller Oxydationsprodukte des Terpentinöls zur Aufgabe gemacht hatte und dabei auch die Terephtalsäure entdeckte, beobachtete, dass die Terebinsäure zwei Reihen von Salzen bilde, dass sie ein- und zweibasisch fungire; die Salze der zweibasischen Säure nannte er diaterebinsaure Salze. Er beobachtete ferner die Fähigkeit des Terebinsäueäthers mit Basen Verbindungen einzugehen, sowie den Zerfall der Terebinsäure bei der Destillation in Kohlensäure und Pyroterebinsäure.

Svanberg und Ekmann[4] erweiterten durch eine ausführliche Arbeit unsere Kenntnisse der Salze der Terebinsäure, sie stellten namentlich fest, dass diese sich kohlensauren Salzen gegenüber als einbasische, freien starken Basen, wie Kalihydrat oder Barythydrat, gegenüber aber als zweibasische Säure verhalte. Auch die noch sauren Eigenschaften des Terebinsäureäthers und des Terebamids wies Ekmann nach. Chautard[5] untersuchte die Brenzterebinsäure $C_6 H_{10} O_2$ und beobachtete den Zerfall derselben in Essigsäure und Buttersäure beim Schmelzen mit Kali. Williams[6] nahm diese Versuche wieder auf; er bestätigte den Zerfall in Essigsäure und Buttersäure, charakterisirte die letztere als Isobuttersäure und konnte für die Brenzterebinsäure danach mit grosser Wahrscheinlichkeit die Formel

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH - CH = CH . CO\,OH$$

aufstellen. Durch Reduktion der Brenzterebinsäure mit Jodwasserstoff erhielt er Capronsäure. Seine Versuche über die Ein-

wirkung von Phosphorpentachlorid auf Terebinsäure brachten nicht die gehoffte Aufklärung über die Constitution derselben, da hierbei ein Substitutionsprodukt, eine Monochlorterebinsäure, entstand; man konnte weder auf ein Hydroxyl, noch auf eine Aldehyd- oder Ketongruppe in der Terebinsäure schliessen.

Gleichzeitig mit Williams untersuchten Fittig und Mielck[7] die Terebinsäure; sie verglichen die aus Brenzterebinsäure entstehende Capronsäure mit der aus Gährungsamylalkohol erhaltenen Isocapronsäure und fanden, dass sie identisch seien. Auf Grund der bekannten Eigenschaften konnten sie die Natur der Terebinsäure resp. Diaterebinsäure erklären, indem sie die letztere als Oxydicarbonsäure betrachteten, aus welcher Terebinsäure durch Wasseraustritt entsteht, wie es die folgenden Formeln darstellen:

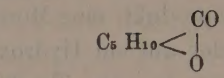
$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} CH - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - \underset{\underset{COOH}{|}}{CH}.COOH = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} CH - \underset{\underset{O}{|}}{CH} - \underset{\underset{CO}{|}}{CH}.COOH + H_2O.$$

Die Terebinsäure wurde mit dem Lactid verglichen, man nannte sie ein lactidartiges Anhydrid. Das bis dahin unverständliche Verhalten der Terebinsäure fand durch diese Auffassung eine ausreichende Erklärung. Die beiden Carboxyle der Diaterebinsäure vermuthete man mit einem Kohlenstoffatom verbunden, wegen der Leichtigkeit, mit welcher sich ein Molekül Kohlensäure abspaltet, wie dies auch bei den Homologen der Malonsäure stattfindet.

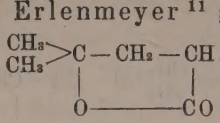
Durch Erhitzen der Terebinsäure mit Jodwasserstoff erhielt Mielck[7] neben Isocapronsäure in kleiner Menge eine bei 110° bis 114° schmelzende Säure, deren Identität mit der Pimelinsäure, welche Hlasiwetz und Grabowski[8] aus Camphersäure beim Schmelzen mit Kali erhalten hatten, ihm wahrscheinlich erschien.

Fittig und Bredt[9] untersuchten die Einwirkung von Bromwasserstoff auf Brenzterebinsäure und fanden, dass diese vermeintliche, einheitliche Säure zum grossen Theil aus einem isomeren neutralen Körper, dem Isocaprolacton bestand. Für

dieses ergab sich, da es mit Basen oxyisocapronsaure Salze lieferte, die Constitution



Bredt [10] gelang es diese Verbindung durch Oxydation der Isocapronsäure mit übermangansaurem Kalium nach den analogen Versuchen R. Meyers über »Hydroxylirung durch directe Oxydation« darzustellen. Hierdurch und nach der Darstellung einer ganzen Reihe von Lactonen aus γ substituirten Säuren wurde es sehr wahrscheinlich, dass auch in der Terebinsäure eine solche relative Stellung von Hydroxyl zu Carboxyl vorhanden ist, wie es die folgende Constitutionsformel ausdrückt, welche zuerst von Erlenmeyer [11] gegeben wurde:



Diese Formel wurde jedoch wieder in Frage gestellt [12] durch eine Beobachtung Geislers [13], welcher unter den Destillationsprodukten der Terebinsäure die Teraconsäure fand; diese spaltet beim Erhitzen Wasser ab und bildet ein Anhydrid, welche Eigenschaft bekanntlich den Homologen der Malonsäure nicht zukommt.

Bredt [14] fand bei der Untersuchung des Isocaprolactons, dass dieses mit metallischem Natrium unter Freiwerden von Wasserstoff reagirt und eine Natriumverbindung entsteht, aus welcher durch Umsetzung mit Alkylhalogenen homologe Lactone gewonnen werden können; Herr Prof. Fittig veranlasste mich in dieser Richtung Versuche mit dem Terebinsäureäther anzustellen, deren Resultate ich in dem Folgenden mittheile.

Einwirkung von Natrium und Natriumalkoholat auf Terebinsäureäther.

Terebinsäureäther. Der Aethyläther der Terebinsäure wurde schon von Ekmann [15] durch Erhitzen der Säure mit Alkohol oder aus dem Silbersalz mit Jodäthyl dargestellt. Leicht und mit guter Ausbeute erhält man den Aether durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die heisse alkoholische Lösung der Säure und Kochen am Rückflusskühler; diese Operation wurde wiederholt, dann der überschüssige Alkohol abdestillirt und der Aether durch Wasser abgeschieden. Der abgehobene Aether wurde mit verdünnter Sodalösung gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Beinahe die ganze Menge geht unzersetzt bei 273°—276° über (Quecksilber ganz im Dampf). Ekmann gibt den Siedepunkt 255° an. Das spec. Gewicht des Aethers wurde bei 16° zu 1,111 bestimmt (Ekmann 1,113). Der trockene reine Aether in alkoholischer Lösung reagirt neutral und riecht angenehm obstätherartig. In verdünnter Natronlauge löst sich der Aether beim Schütteln langsam auf und scheidet sich nach vorsichtigem Ansäuren erst bei gelindem Erwärmen wieder ab, wie auch Ekmann schon beobachtete. Durch überschüssige Alkalien wird der Aether leicht zu Terebinsäure verseift.

Bei der Verbrennung gaben 0,1803 gr. 0,3833 gr. CO_2 und 0,1216 gr. H_2O

	Bercchnet für $C_9H_{14}O_4$	gefunden
C	58,06	57,97
H	7,53	7,49

Einwirkung von Natrium auf Terebinsäureäther. Wird Natrium in Terebinsäureäther eingetragen, so tritt anfangs Wasserstoffentwicklung auf, bald aber bedeckt sich das Natrium mit einer weissen Kruste, welche die weitere Reaction verhindert. Es zeigte sich, dass die entstehende Verbindung in Aether löslich ist; um dieselbe rein darzustellen, wurde daher folgendes

Verfahren eingeschlagen. Vollkommen trockener und alkoholfreier Aether wurde über Terebinsäureäther geschichtet und etwas weniger als die berechnete Menge Natrium — 1 Atom Na. auf 1 Mol. Aether — in dünne Scheiben geschnitten eingetragen. Das Natrium schwimmt in den diffundirenden Schichten der beiden Flüssigkeiten und löst sich unter stetiger Wasserstoff-Entwicklung auf; gelindes Erwärmen beschleunigte die Reaction, und nach einiger Zeit schieden sich aus der goldgelbgefärbten ätherischen Lösung eine Menge kleiner weisser Nadeln ab. Nachdem beinahe alles Natrium aufgelöst war und die Wasserstoffentwicklung aufgehört hatte, wurden die Nadeln möglichst schnell abgesaugt, mit Aether abgespült und über Schwefelsäure aufbewahrt, da sie an der Luft zerflossen. Eine geringe Menge Wasser veranlasst die Ausscheidung der entstandenen Verbindung aus der ätherischen Lösung in Form von Tropfen.

0,2654 gr. gaben 0,0905 Na_2SO_4

	Berechnet für $C_9H_{13}O_4Na$	gefunden
Na	11,05	11,04.

Durch Umsetzung der in Wasser gelösten Natriumverbindung mit salpetersaurem Silber wurde ein beim Kochen mit Wasser sich leicht zersetzendes Silbersalz erhalten; aus der Lösung krystallisirte es in zu Büscheln vereinigten Nadeln. Da sich schon das Natriumsalz nicht in wässriger Lösung beständig zeigte (siehe unten), wurde das Silbersalz nicht rein erhalten, jedoch deutet das Resultat der nachfolgend mitgetheilten Analysen auf eine einfache Umsetzung.

1) 0,2876 gr. über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,3571 gr. CO_2 und 0,1106 gr. H_2O.

2) 0,2369 gr. gaben 0,0906 Ag.

3) 0,1705 gr. nicht unkrystallisirt gaben 0,0635 Ag.

	Berechnet für $C_9H_{13}AgO_4$	gefunden 1.	2.	3.
C	36,86	33,83	—	—
H	4,43	4,28	—	—
Ag	36,86	—	38,24	37,24

Beim Mischen der Natriumsalzlösung mit essigsaurem Kupfer scheidet sich ein blaugrün gefärbtes Kupfersalz in zur Analyse nicht geeigneter harziger Form ab.

Saurer Teraconsäureäther. Wird das Natriumsalz mit einer Säure zersetzt, so sammelt sich eine flüssige Säure auf der Oberfläche der Lösung an; sie ist etwas löslich in Wasser und kann demselben durch Schütteln mit Aether entzogen werden. Sie zerlegt kohlensaure Salze. Diese Säure wurde mit wenig Wasser gewaschen und längere Zeit über Schwefelsäure zum Trocknen gestellt. Beim Destilliren zersetzt sie sich. Bei der Verbrennung gab sie folgende Zahlen.

0,1522 gr. gaben 0,3203 gr. CO_2 und 0,1066 gr. H_2O.

	Berechnet für $C_9H_{14}O_4$	gefunden
C	58,06	57,39
H	7,53	7,78

Beim Kochen mit Wasser oder bedeutend leichter durch Alkalien wird die flüssige Säure oder deren Salze zersetzt, und aus der Lösung krystallisirt nach dem Ansäuren eine Säure in schönen Prismen; Aether entzieht der wässrigen Lösung noch mehr von derselben Säure. Sie erwies sich als identisch mit der von Geisler[16] unter den Destillationsprodukten der Terebinsäure gefundenen Teraconsäure, welche jener isomer ist. Folgende Eigenschaften wurden beobachtet und ermöglichten die Identificirung.

Teraconsäure. Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 161°; beim Schmelzen zersetzt sich die Säure (Anhydridbildung) und sie wird im capillaren Schmelzröhrchen in die Höhe geschoben. Aus Aether krystallisirte sie in schön ausgebildeten Krystallen, welche den von Geisler erhaltenen vollkommen glichen. Wird die Säure mit Ammoniak und Chlorcalcium resp. Chlorbarium gekocht, so scheidet sich das Calcium resp. Bariumsalz krystallinisch aus, letzteres besonders schön in kleinen Nadeln. Beim Destilliren bildet die Säure ein flüssiges Anhydrid.

Die Säure und das Bariumsalz wurden analysirt.

0,1643 gr. Teraconsäure gaben 0,3228 CO_2 und 0,0952 H_2O.

	Berechnet für $C_7H_{10}O_4$	gefunden
C	53,16	53,56
H	6,33	6,43

0, 3507 Bariumsalz bei 120° getrocknet gaben 0,2794 $BaSO_4$

	Berechnet für $C_7H_8O_4Ba$	gefunden
Ba	46,75	46,89

Teraconsaures Silber. Die schwach saure Lösung des Ammonsalzes gibt mit Silberlösung einen voluminösen Niederschlag, welcher sich beim Kochen mit Wasser leicht zersetzt; aus Wasser krystallisirt das Silbersalz theils in büschelförmig gruppirten Nadeln, theils scheidet es sich als Kruste an der Oberfläche ab.

1) 0,4183 gr. über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,3422 CO_2 und 0,0821 H_2O.

2) 0,3382 gr. gaben 0,1952 Ag.

	Berechnet für $C_7H_8O_4Ag_2$	gefunden 1.	gefunden 2.
C	22,75	22,31	—
H	2,15	2,18	—
Ag	58,05	—	57,72

Die beschriebene flüssige Säure, welche sich von dem isomeren Terebinsäureäther wesentlich durch die sauren Eigenschaften unterscheidet, steht zu der zweibasischen Teraconsäure in der Beziehung eines sauren Aethers, und die durch Einwirkung von Natrium auf Terebinsäureäther erhaltene Verbindung $C_9H_{13}O_4Na$ und das Silbersalz $C_9H_{13}AgO_4$ sind Salze dieses sauren Aethers.

$C_5H_8\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$ Teraconsäure.

$C_5H_8\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOH\end{matrix}$ Saures Teraconsaures Aethyl.

Einwirkung von Natriumalkoholat auf Terebinsäureäther. Da nach den mit Essigäther und Malonsäureäther gemachten Beobachtungen Natriumalkoholat gerade so reagirt, wie metallisches Natrium, versuchte ich auch die Einwirkung von Natriumäthylat auf Terebinsäureäther.

Wird ein Mol. Natriumäthylat zu Terebinsäureäther in alkoholischer Lösung zugesetzt, so findet Temperaturerhöhung statt. Nach dem Abdestilliren des Alkohols bleibt ein dicker in Wasser löslicher Syrup zurück, aus welchem Salzsäure eine saure flüssige Verbindung abscheidet. Diese gab verseift Teraconsäure, es war also durch die Einwirkung des Aethylats saures teraconsaures Aethyl gebildet worden.

Mischt man die doppelte Menge Natriumäthylat mit dem Terebinsäureäther (2 Mol C_2H_5ONa mit 1 Mol. $C_9H_{14}O_4$), so scheidet sich ein voluminöses Salz aus. Es wurde kurze Zeit erwärmt, dann das Salz abgesaugt und mit Alkohol möglichst ausgewaschen, trotzdem reagirte es noch alkalisch; vielleicht war etwas Natriumcarbonat entstanden. Der Natriumgehalt wurde zweimal bestimmt:

1) 0,3419 gr. bei 110° getrocknet gaben 0,2212 Na_2SO_4.
2) 0,2635 gr. 0,1775 Na_2SO_4.

	Berechnet für	gefunden	
	$C_7H_8O_4Na_2$	1.	2.
Na	22,77	20,95	21,82

Diese Resultate stimmen annährend für neutrales teraconsaures Natrium.

Durch Salzsäure wurde aus dem Salz Teraconsäure und wenig flüssiger saurer Teraconsäureäther freigemacht; die Gegenwart des letzteren erklärt den zu niedrig gefundenen Natriumgehalt. Das alkoholische Filtrat wurde mit Kalilauge am Kühler gekocht, der Alkohol abgedampft und der Rückstand mit Salzsäure versetzt, es schied sich reine Teraconsäure ab.

Das zweite Molekül Natriumäthylat hatte danach auffallenderweise auf das primär gebildete Natriumsalz des sauren Aethers verseifend eingewirkt.

Um zu entscheiden, ob als erstes Einwirkungsprodukt des Natriums auf Terebinsäureäther eine Natriumverbindung analog dem Natracetessigäther gebildet werde und das Natriumsalz des sauren Aethers erst secundär entstanden sei, wurde das Reactionsprodukt aus Terebinsäureäther und Natrium mit Jodäthyl in eine Röhre eingeschmolzen und mehrere Stunden im Wasserbad erhitzt; es schied sich Jodkalium aus. Das Reactionsprodukt wurde mit Natronlauge verseift, angesäuert und mit Aether ausgezogen; neben wenig Terebinsäure wurde nur Teraconsäure nachgewiesen. — Danach scheint keine Natriumverbindung sondern das Salz des sauren Teraconsäureäthyläthers vorhanden gewesen zu sein, denn die erstere hätte zu einer Aethylterebinsäure führen müssen *).

Bildung von Bernsteinsäure aus dem Terebinsäureäther. Nicht bei allen Versuchen erhielt ich durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf Terebinsäure Teraconsäure, sondern einigemal unter Bedingungen, welche ich aber nicht feststellen konnte, Bernsteinsäure.

Beim Vermischen der noch warmen concentrirten alkoholischen Lösung von 2 Mol. Natriumalkoholat mit 1 Mol. Terebinsäureäther schied sich, wie bei dem oben beschriebenen Versuch ein voluminöses Salz ab, welches aus Wasser umkrystallisirt die Zusammensetzung des bernsteinsauren Natriums hatte.

0,4253 gr. verloren bei 100° 0,1615 gr. Krystallwasser und gaben 0,2244 gr. Na_2SO_4.

*) Bei zweien meiner ersten Versuche erhitzte ich die durch Einwirkung von Natrium auf Terebinsäureäther erhaltene Masse längere Zeit am Rückflusskühler mit Jodäthyl; auf Wasserzusatz schied sich, nachdem das Jodäthyl abdestillirt war, nur eine geringe Menge einer Flüssigkeit ab; diese gab verseift neben Terebinsäure wenig einer bei 114° schmelzenden aus Wasser in langen seideglänzenden Nadeln krystallisirenden Säure; zu einer Untersuchung reichte die Menge derselben nicht aus.

Berechnet für $C_4H_4O_4Na_2 + 6H_2O$		gefunden
H_2O	40%	38,06
Na	17,03%	17,08

Die aus dem Salz erhaltene Säure schmolz bei 184°.

Das aus dem Natriumsalz dargestellte Silbersalz war schwer löslich in Wasser und beim Kochen mit Wasser beständig.

0,2324 gr. gaben 0,1494 gr. Ag.

Berechnet für $C_4O_4H_4Ag_2$ 65,06% Ag. gefunden 64,24%.

Mit Eisenchlorid gab das Natronsalz die für Bernsteinsäure charakteristische Fällung.

Erst eine spätere Beobachtung scheint mir eine Erklärung für die Bildung der Bernsteinsäure zu liefern. Als ich eine grössere Menge ganz reinen Terebinsäureäthers mit concentrirtem alkoholischem Kali zum Zweck anderweitiger Verwerthung der Terebinsäure verseifte, erhielt ich einmal neben Terebinsäure eine grössere Menge Bernsteinsäure (Schmelzpunkt 184°), deren Analyse folgende Zahlen gab:

0,2597 gr. gaben 0,3884 gr. CO_2 und 0,1219 H_2O.

	Berechnet für $C_4H_6O_4$	gefunden
C	40,67	40,78
H	5,08	5,20

Die hier beobachtete Bildung deutet darauf hin, dass andauerndes Kochen mit concentrirten Alkalien die Spaltung bewirkt, jedenfalls ist die Gegenwart von Wasser für die Bildung der Bernsteinsäure nothwendig.

Namentlich wäre es von Interesse gewesen, das neben Bernsteinsäure entstehende Spaltungsprodukt, vielleicht Aceton, kennen zu lernen

$$(CH_3)_2C.O \mid H-CH.COOH-CH_2.COOH;$$

darauf bezügliche Versuche führten bis jetzt zu keinem Resultat.

Eine wahrscheinlich ganz analoge Spaltung ist die der Aconsäure (Oxyitaconsäure) in Bernsteinsäure und Ameisensäure beim Kochen mit Barythydrat [16].

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Terebinsäure.

Über die Chlorterebinsäure, welche bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Terebinsäure entsteht, hat Williams nur eine kurze und unvollständige Mittheilung gemacht, ich habe daher diese Säure auf den Rath des Herrn Professor Zincke näher untersucht. Ich hoffte einen weiteren Einblick in die Constitution der Terebinsäure und möglicherweise Beziehungen derselben zur Teraconsäure zu finden.

C. Williams hat Terebinsäure mit etwas mehr als 2 Mol. Phosphorpentachlorid zum Schmelzen erhitzt, die gebildeten Chloride mit Wasser zersetzt und gibt an, eine in Wasser sehr lösliche bei 189°,5—190° schmelzende Säure erhalten zu haben; er untersuchte das Bleisalz derselben $(C_7 H_8 Cl O_4)_2 Pb + 3 H_2 O$, (welches $2 H_2 O$ bei 100° verlor) und ein durch Kochen der Säure mit Barythydrat erhaltenes Barymsalz $C_7 H_9 Cl Ba O_5 + H_2 O$. Natriumamalgam verwandelte die Chlorterebinsäure in Terebinsäure zurück. In dem von den Phosphorchloriden durch Destillation im Vacuum befreiten Produkt fand er einen Chlorgehalt, welcher 2 Atomen Chlor auf 1 Mol. Säure entsprach.

α. Chlorterebinsäure. Ich machte bei der Darstellung der gechlorten Säure und ihrer Salze folgende Beobachtungen. Die Reaction zwischen Terebinsäure und Phosphorpentachlorid geht schon bei gelindem Erwärmen auf dem Wasserbad vor sich; ein Mol. Pentachlorid führt die Säure in das flüssige Terebinsäurechlorid über, welches durch Wasser leicht wieder zerlegt wird. Bei Einwirkung von 2 Mol. Phosphorpentachlorid und nachfolgender Zersetzung mit Wasser entsteht wenig *α* Chlorterebinsäure, 3 Mol. aber liefern in grosser Menge diese Säure. Zu ihrer Gewinnung schlug ich folgendes Verfahren ein. In einem Kolben wurden die Substanzen in dem angegebenen Molekülverhältniss gemischt und auf dem Wasserbad erwärmt,

bis die Salzsäureentwicklung schwach wurde; das Pentachlorid war dann vollkommen gelöst. In dem aufgesetzten Kühlrohr verdichteten sich Tropfen, welche als Phosphortrichlorid erkannt wurden, dessen Auftreten schon Williams beobachtet hat. Zu dem flüssigen Reactionsprodukt, aus welchem kein Phosphorpentachlorid auskrystallisirte, wurde nach und nach Wasser zugesetzt, bis die Chloride zersetzt waren und durch Krystallisation ein dicker Brei entstand. Die Krystalle wurden abgesaugt und mit Wasser abgespült; zweimaliges Umkrystallisiren liefert die aus Wasser in gefiederten Nadeln leicht krystallisirende Säure rein bei 191° unter allmäliger Zersetzung schmelzend. (25 gr. Terebinsäure mit 100 gr. Phosphorpentachlorid gaben 20 gr. reine α Chlorterebinsäure entsprechend 70% der theoretisch möglichen Ausbeute).

In der Mutterlauge dieser Säure sind leichter lösliche Säuren enthalten, von welchen später die Rede sein wird, Terebinsäure wurde in derselben nicht wieder gefunden.

In heissem Wasser ist die α Chlorterebinsäure leicht löslich, ebenso in Alkohol und Aether, in Petroläther ist sie unlöslich; schon bei 150° beginnt die Säure zu sublimiren, beim längeren Erhitzen auf 191° spaltet sie Chlorwasserstoff ab.

0,2271 gr. mit gebranntem Marmor geglüht, gaben 0,1705 Ag Cl.

	Berechnet für $C_7 H_8 Cl O_4$	gefunden
Cl.	18,39%	18,57%

Salze der α Chlorterebinsäure. Als die Säure mit kohlensaurem Calcium neutralisirt und dann die Lösung des Salzes eingedampft wurde, zeigte dieselbe nach einiger Zeit wieder saure Reaction und in der Lösung liess sich freie Salzsäure nachweisen. Zur Darstellung des Calciumsalzes wurde die in der Kälte dargestellte Lösung über Schwefelsäure gestellt; aus der concentrirten Lösung schied sich das in Wasser sehr leicht lösliche Salz dicht in feinen Nadeln ab. Durch Alkohol wird das Salz als lockere weisse Masse gefällt. Beim Erhitzen auf 150° zersetzt sich das noch wasserhaltige Salz unter Bildung

eines Sublimats; eine directe Wasserbestimmung war desshalb unmöglich.

1) 0,2120 gr. gaben bei 110° getrocknet 0,0589 gr. $CaSO_4$.
2) 0,3987 gr. » » 120° » 0,1100 gr. $CaSO_4$.
3) 0,1299 gr. » » 120° » 0,0358 gr. $CaSO_4$.
4) 0,3508 gr. » » 120° » 0,2013 gr. Ag Cl.

Berechnet für $C_7H_8ClO_4ca + 2H_2O$		gefunden			
		1.	2.	3.	4.
Ca	8,08	7,75	8,11	8,08	—
Cl	14,34	—	—	—	14,19

Das Bariumsalz, dargestellt wie das Calciumsalz, ist in Wasser noch leichter löslich als jenes.

Setzt man der mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure Silberlösung zu, so scheidet sich das Silbersalz in kleinen, in Wasser leicht löslichen, lichtbeständigen Nadeln ab.

0,2975 gr. der über Schwefelsäure getrockneten Silbersalze gaben 0,1413 Ag Cl.

	Berechnet für $C_7H_8ClO_4Ag$	gefunden
Ag	36,06	35,75.

Mit Eisenchlorid gibt die Lösung des Ammonsalzes eine voluminöse hellbräunliche Fällung; andere schwerlösliche Salze wurden nicht beobachtet.

Die leicht stattfindende Abspaltung von Salzsäure machte Versuche Salze einer zweibasischen Diachlorterebinsäure darzustellen aussichtslos.

Terebilensäure. Beim Erhitzen der α Chlorterebinsäure über die Schmelztemperatur spaltet sich schnell Chlorwasserstoff ab. Nimmt man das Erhitzen in einem Kolben im Oelbade vor, so schmilzt die anfangs sublimirte Chlorterebinsäure und es bildet sich ein aus grossen Blättern bestehendes Sublimat, während ein Strom von Salzsäure entweicht und die geschmolzene Masse sich dunkel färbt. Nachdem die Zersetzung beendet war, wurde das Produkt in Wasser gelöst und mit Thierkohle gekocht; die beinahe farblose concentrirte Lösung trübte sich beim Erkalten und es schieden sich Oeltropfen aus, welche

langsam erstarrten. Nach öfterem Umkrystallisiren erhält man die Säure in hellen rautenförmigen Tafeln, ganz rein krystallisirt sie in Prismen. Leichter reinigt man (da die eine ölige Ausscheidung bewirkende geringe Verunreinigung hartnäckig anhaftet), die Säure durch Ueberführen in das Calciumsalz, Fällung desselben durch Alkohol und Abscheidung der Säure durch Salzsäure. Aus den Salzlösungen wird die Säure in nadelförmigen Prismen ausgeschieden. Einmal erhielt ich eine Krystallisation der Säure in tafelförmigen Zwillingskrystallen.

Die reine Terebilensäure schmilzt bei 169° (die tafelförmigen Krystalle zwischen 150°—165°); sie ist in Aether und Alkohol leicht löslich. Die Terebilensäure destillirt beinahe unzersetzt, über 280°, nur in geringer Menge spaltet sich Kohlensäure ab und es entsteht ein neutraler, mit Wasserdämpfen flüchtiger Körper, welcher beim Kochen mit Barythydrat (nicht mit Bariumcarbonat), ein Salz bildet, also liegt ein Lacton vor; durch kohlensaures Kalium liess es sich aus wässriger Lösung ausscheiden. Ein sich gleich verhaltender Körper, wahrscheinlich derselbe, entsteht in geringer Menge beim Erhitzen der Terebilensäure mit Wasser auf höhere Temperatur (180°—200°).

Die Terebilensäure entsteht auch, anscheinend glatt, aus α Chlorterebinsäure beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 130°—140° und beim kurzen Erwärmen derselben mit Natriumalkoholat.

0,2353 gr. Terebilensäure gaben verbrannt 0,4629 gr. Kohlensäure und 0,1141 gr. Wasser.

	Berechnet für $C_7 H_8 O_4$	gefunden
C	53,84	53,65
H	5,13	5,38

Salze der Terebilensäure. Durch Neutralisation der Säure mit Calciumcarbonat entsteht ein in Wasser sehr lösliches, aus concentrirter Lösung als ein dichtes Gemenge von Nadeln sich ausscheidendes Calciumsalz.

Aus 0,2678 gr. (bei 120° getrocknet) wurden 0,1036 gr. $CaSO_4$ erhalten.

	Berechnet für $C_7H_7O_4Ca$	gefunden
Ca	11,42%	11,37%

Aus diesem Calciumsalz wurde durch Umsetzung mit Silbersalpeter das beständige aus Wasser sehr schön in langen Prismen krystallisirende Silbersalz erhalten.

0,1160 gr. gaben geglüht 0,0680 gr. Silber.

	Berechnet für $C_7H_7O_4Ag$	gefunden
Ag	41,06	40,96.

Um das einer Diaterebilensäure entsprechende Calciumsalz darzustellen, wurde die Terebilensäure mit einem grossen Ueberschuss von Calciumhydrat acht Stunden am Kühler gekocht, der ungebundene Kalk durch Kohlensäure gefällt und die Lösung eingedampft. 0,3058 gr. des so erhaltenen bei 120° getrockneten Salzes gaben 0,1222 gr. $CaSO_4$ entsprechend 11,77% Ca; es war demnach nur terebilensaures Salz gebildet worden, welches 11,42% Ca nach der Berechnung enthält.

Dass die Terebilensäure auch zwei einwerthige Metallatome binden kann, liess sich durch Titriren der mit Kalilauge im Ueberschuss im siedenden Wasserbad behandelten Säure beweisen; dabei wurde die Beobachtung gemacht, dass das diaterebilensaure Kalium sich beim Erwärmen zersetzt unter Bildung von freiem Alkali und terebilensaurem Salz. Im Folgenden gebe ich die analytischen Belege hierfür:

1 gr. Terebilensäure wurde drei Stunden mit 1,453 gr. KOH in etwa 10 cbcm. gelöst gekocht, dann auf 100 cbcm. verdünnt und mit Schwefelsäure, welche im cbcm. 0,00636 H_2SO_4 enthielt, auf helles Roth titrirt. In der Kälte wurden auf je 10 cbcm. der Lösung verbraucht 10,3; 10,3 und 10,4 cbcm. Schwefelsäure; danach waren frei 0,7486 gr. KOH und durch die organische Säure gebunden 0,7044 gr. KOH, während nach der Rechnung von der Diaterebilensäure 0,7179 gr. KOH gebunden sein sollten. In der Lösung war also diaterebilensaures Salz. Wurden die auf Roth titrirten Lösungen nur kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, so wurden sie wieder vollkommen

blau und um sie wieder auf Roth zu bringen, waren 3,4; 3,8 und 3,5 cbcm. H_2SO_4 zuzusetzen. Nochmaliges Erwärmen führte wieder blaue Färbung herbei. Nach dreimaligem kurzen Erwärmen waren im Ganzen 14,6; 14,6 und 14,5 cbcm. der Schwefelsäure zugesetzt, demnach waren noch 0,392 gr. KOH gebunden und 89% des diaterebilensauren Kaliums zerlegt. — Durch vergleichende Versuche wurde gefunden, dass grössere Verdünnung der Salzlösung oder Gegenwart von Kohlensäure keinen merklichen Einfluss auf die Schnelligkeit der Zerlegung des Salzes beim Erwärmen der Lösung hatten*).

Oxyterebinsäure. Wie schon oben erwähnt, zersetzt sich das chlorterebinsaure Calcium beim Kochen seiner Lösung unter Bildung von Salzsäure; beim Verfolg dieser Beobachtung ergab sich, dass schon beim andauernden Kochen der Säure mit Wasser langsame Zersetzung stattfindet.

Als 4 gr. der Säure mit 2,5 gr. kohlensaurem Calcium mehrere Stunden gekocht worden waren, wurden aus dem fünfzehnten Theil der erhaltenen Lösung durch Silbersalpeter 0,1945 gr. Ag Cl gefällt, entsprechend 18,04% Chlor aus 0,2667 gr. Säure; die Formel $C_7H_9ClO_4$ verlangt 18,44% Cl.; es hatte also schon vollkommene Zersetzung stattgefunden.

Sowohl beim Kochen mit Wasser als mit Alkalien scheint aus der Chlorterebinsäure neben Terebilensäure Oxyterebinsäure zu entstehen, eine Reindarstellung der letzteren konnte ich jedoch nicht bewerkstelligen.

Auf folgende Weise gelang es mir Salze der Oxyterebinsäure zu erhalten. α Chlorterebinsäure wurde mit einer abgewogenen Menge Natriumcarbonat längere Zeit gekocht, sodann die berechnete Menge Schwefelsäure zugesetzt, um die organische Säure frei zu machen, die Lösung zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit Aether ausgezogen. Nach

*) Ein ähnliches Verhalten zeigt das diaterebinsaure Kalium, jedoch scheint bei diesem die Zerlegung langsamer stattzufinden.

dem Abdestilliren des Aethers erhält man so einen sauren allmählig krystallisirenden Syrup. Dieser wurde mit Calciumcarbonat neutralisirt, die Salzlösung eingeengt und durch Zusatz von Alkohol zu der heissen Lösung das Calciumsalz krystallinisch in Form kleiner heller Tafeln (unter dem Mikroskop beobachtet) gefällt; das Salz ist wasserfrei.

1) 0,1094 gr. bei 130°—140° getrocknet lieferten 0,0684 $CaSO_4$.
2) 0,1937 » » » » » 0,0284 CaO.

	Berechnet für $C_7H_9O_5$ ca	gefunden	
Ca	10,36	10,08	10,47.

Aus dem Calciumsalz erhielt ich durch Umsetzung mit salpetersaurem Silber das in Wasser leicht lösliche Silbersalz, welches in feinen Nadeln krystallisirt.

0,1998 gaben geglüht 0,0772 Silber.

	Berechnet für $C_7O_5H_9Ag$	gefunden
Ag	38,36	38,63.

Die aus diesen Salzen abgeschiedene Oxysäure konnte ich nicht in zur Analyse geeignetem Zustand erhalten; sie ist in Wasser, Aether und Alkohol leicht löslich, nach dem Verdunsten des Lösungsmittels erhält man einen langsam krystallisirenden Syrup; ein Präparat, welches sehr lange über Schwefelsäure gestanden hatte, schmolz bei 100—120°.

β. Chlorterebinsäure (?). In den Mutterlaugen der *α* Chlorterebinsäure (aus welchen die Phosphorsäure mit Hülfe des Barytsalzes entfernt wurde), vermuthete ich Oxyterebinsäure und Terebilensäure secundär aus Chlorterebinsäure entstanden. Durch wiederholtes Umkrystallisiren konnte ich Terebilensäure mit den oben angegebenen Eigenschaften erhalten, neben ihr findet sich eine gutkrystallisirende leichtlösliche Säure, welche zwischen 160°—170° schmilzt und chlorhaltig ist; eine Clorbestimmung ergab 18,87%, während die Formel $C_7H_9O_4Cl$ 18,44% verlangt; danach scheint eine isomere *β* Chlorterebinsäure vorzuliegen. Einer näheren Untersuchung wurde das Produkt, welches noch nicht einheitlich erschien, nicht unterworfen.

Chlorterebilensäure. Da ich in den Mutterlaugen der Chlorterebinsäuren Oxyterebinsäure vermuthete, behandelte ich das getrocknete Säuregemisch mit Phosphorpentachlorid wie bei der Darstellung der Chlorterebinsäure, in der Hoffnung noch mehr der letzteren zu erhalten. Statt dieser erhielt ich eine in heissem Wasser leicht lösliche, in kleinen Prismen krystallisirende Säure, welche bei 200°—203° schmilzt.

0,2092 gr. mit chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,3395 Kohlensäure und 0,0792 Wasser (das chromsaure Blei war nicht ganz trocken, wie sich beim Anwärmen der Verbrennungsröhre zeigte).

	Berechnet für $C_7 H_9 Cl O_4$;	$C_7 H_7 Cl O_4$	gefunden
C	43,63	44,09	44,25
H	4,67	3,67	4,20

0,1486 ergaben (geglüht mit gebranntem Marmor) 0,1082 AgCl.

	Berechnet für $C_7 H_7 Cl O_4$	gefunden
Cl.	18,63	18,06

Diese Säure wird auch beim andauernden Kochen mit Wasser nicht zersetzt, nach dreitägigem Kochen mit Silberoxyd war nur sehr wenig Chlorsilber gebildet.

Durch Neutralisiren der Säure mit Calciumcarbonat erhält man ein leicht lösliches in wasserhellen verwachsenen Tafeln bis Prismen krystallisirendes Calciumsalz, welches bei 170° ein Molekül Wasser verliert.

1) 0,1193 gr. bei 150° getrocknet gaben 0,0362 gr. $CaSO_4$.

2) 0,2133 gr. bei 160° getrocknet gaben 0,0637 gr. $CaSO_4$.

3) 0,1687 gr. verloren bei 170—180° 0,0125 Wasser und gaben 0,0526 $CaSO_4$.

	Berechnet für $C_7 H_8 Cl O_4 ca + H_2 O$	gefunden 1.	2.	3.
ca	8,79	8,92	8,78	9,03
H_2O	7,91	—	—	7,41

Aus der mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure wird durch Silbersalpeter ein Silbersalz gefällt, welches beim Umkrystallisiren in langen Nadeln erhalten wird; es ist in
asser und Alkohol leicht löslich.
W

1) 0,2578 gr. gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,2635 gr. Kohlensäure und 0,0525 Wasser.

2) 0,2172 gr. gaben 0,1042 Chlorsilber.

	Berechnet für		gefunden	
	$C_7 H_8 Cl O_4 Ag$	$C_7 H_8 Cl O_4 Ag$	1.	2.
C	28,04	28,23	27,87	—
H	2,67	2,01	2,26	—
Ag	36,06	36,30	—	36,10

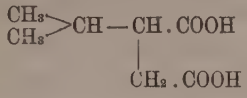
Die Chlorterebilensäure konnte aus Terebilensäure oder aus Chlorterebinsäure durch weitere Chlorirung und darauf erfolgter Chlorwasserstoffabspaltung entstanden sein. Um dieses zu entscheiden, wurde Terebilensäure und α Chlorterebinsäure einer weiteren Behandlung mit Phosphorpentachlorid unterworfen in der gleichen Weise, wie dies oben beschrieben wurde. Terebilensäure wurde unverändert wieder erhalten, sowohl wenn die Einwirkung im Wasserbad als bei 130°—140° im Oelbad stattfand. Auch α Chlorterebinsäure wurde bei Wasserbadtemperatur nicht weiter verändert, als aber die Einwirkung bei 130°—140° stattgefunden hatte, erhielt ich die bei 200°–203° schmelzende Chlorterebilensäure.

Die schwerer lösliche α Chlorterebinsäure dürfte kaum noch in dem Säuregemisch, aus welchem ich die beschriebene Chlorterebilensäure erhielt, enthalten gewesen sein, da diese letztere aus jenem durch Einwirkung des Pentachlorids bei Wasserbadtemperatur erhalten wurde, während sie aus der α Chlorterebinsäure erst bei Anwendung höherer Temperatur entsteht. Es ist daher wahrscheinlich, dass die isomere Chlorterebinsäure zu ihrer Bildung Veranlassung gab, dass aus dieser eine Dichlorterebinsäure (deren Entstehung man auch aus α Chlorterebinsäure annehmen muss) entstand, welche Chlorwasserstoff abspaltete und in Chlorterebilensäure übergieng.

Ueber Isopropylbernsteinsäure.

Ein Versuch zur Synthese der Terebinsäure.

Aus den im zweiten Abschnitt mitgetheilten Versuchen ergibt sich, wie nachher näher dargelegt wird, die Auffassung der Terebinsäure als Derivat der Isopropylbernsteinsäure.



Von dieser aus konnte man hoffen, zur Terebinsäure zu gelangen, durch Oxydation des tertiären Wasserstoffatoms der Isopropylgruppe, wie dieses schon von R. Meyer[17], v. Miller[18] und Bredt[19] in mehreren Beispielen ausgeführt wurde.

Zur Darstellung der noch nicht bekannten Isopropylbernsteinsäure gieng ich von dem Acetessigäther aus. Der aus diesem rein dargestellte Acetbernsteinsäureäther wurde nach der von Conrad für analoge Synthesen gegebenen Vorschrift mit Natriumalkoholat und Isopropyljodid in alkoholischer Lösung behandelt. Auch nach tagelangem Kochen der in äquivalenten Mengen zusammengebrachten Körper am Rückflusskühler wurde die Lösung nicht vollkommen neutral. Der Alkohol wurde abdestillirt und zu dem Rückstand concentrirtes alkoholisches Kali zugesetzt, nach mehrstündigem Kochen der Alkohol verdampft, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether wiederholt ausgeschüttelt. In den ersten Aetherauszügen fand sich neben Bernsteinsäure, welche in grosser Menge erhalten wurde, wenig einer leichter löslichen Säure; durch wiederholte Krystallisation wurde diese gereinigt und in zu Büscheln vereinigten, kleinen spitzen Pyramiden erhalten. Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 114°; sie ist in Aether und Alkohol leicht löslich.

Beim Kochen der mit Ammoniak neutralisirten Säure mit Chlorcalcium scheidet sich das Calciumsalz krystallinisch pulverig

aus; es enthält ein Molekül Krystallwasser, welches erst bei 110° entweicht, wie sich aus den folgenden Analysen ergibt:

1) 0,3302 gr. bei 100° getrocknet gaben 0,2085 gr. $CaSO_4$.

2) 0,3770 gr. verlor bei 110°—115° getrocknet 0,0296 Wasser und gab geglüht 0,0987 CaO.

Berechnet für $C_7H_4O_4Ca + H_2O$		gefunden	
		1.	2.
Ca	18,51	18,54	18,71
H_2O	8,33	—	7,87

Bei dem Versuch, die kleine mir zur Verfügung stehende Menge der Säure mit Salpetersäure zu oxydiren (durch übermangansaures Kalium soll die Terebinsäure nach Williams[6] zerstört werden), gieng mir dieselbe leider verloren; sie wird, wenn überhaupt, nur langsam durch Salpetersäure angegriffen.

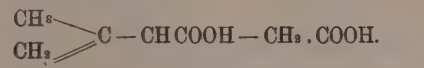
Durch G. Waltz wurden meine wenigen Beobachtungen[20] über die Säure bestätigt[21] und ausführliche Mittheilungen in Aussicht gestellt.

Wie schon gesagt, erhielt ich nur wenig Isopropylbernsteinsäure neben Bernsteinsäure durch Verseifung des Reactionsprodukts, während ich in den ersten Mengen des vor der Verseifung abdestillirten Alkohols eine leicht flüchtige nicht halogenhaltige in Wasser unlösliche Flüssigkeit erhielt; diese kann nichts anderes sein als Aethylisopropyläther und es würde dann daraus folgen, dass sich in der alkoholischen Lösung zwischen Natracetbernsteinsäureäther und Natriumalkoholat nur ein bestimmter Gleichgewichtszustand einstellt, dass nicht alles Natrium in den Acetbernsteinsäureäther eintritt. Dementsprechend dürfte man in vielen Fällen eine bessere Ausbeute an alkylsubstituirter Säure erwarten, wenn man die feste Natriumverbindung mit Alkylhalogenen behandelt.

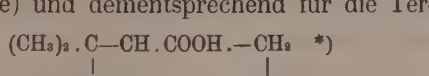
Herr Prof. Conrad war so gütig, mir mitzutheilen, dass auch von der Malonsäure aus die Isopropylbernsteinsäure nur schwer zugänglich sei und empfahl mir eben auch die Anwendung der festen Natriumverbindung.

Discussion der gemachten Beobachtungen.

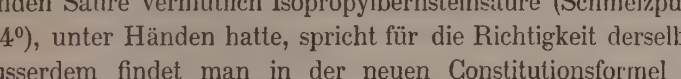
Aus den Beziehungen der Teraconsäure zu Terebinsäure resp. Isocapronsäure, aus ihrer Anhydridbildung beim Erhitzen und ihrer Rückverwandlung in Terebinsäure [13] durch Vermittelung des Bromwasserstoffadditionsprodukts ergibt sich für Teraconsäure eine der Formeln:



(von welchen ich die zweite bei den folgenden Auseinandersetzungen benütze) und dementsprechend für die Terebinsäure:



Diese Formel wird gestützt durch die Beobachtung über die Entstehung von Bernsteinsäure aus dem Aether; auch die Beobachtung Mielcks [7], welcher in der bei 100°—114° schmelzenden Säure vermutlich Isopropylbernsteinsäure (Schmelzpunkt 114°), unter Händen hatte, spricht für die Richtigkeit derselben. Ausserdem findet man in der neuen Constitutionsformel der Terebinsäure auch die Kohlenstoffatomgruppirung, welche in dem Terpentinöl (Cymoldihydrür) angenommen wird, wieder. Die Beziehungen der beiden Verbindungen ersieht man aus den folgenden Formeln:



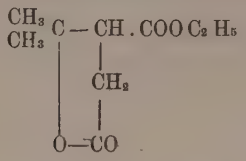
Terpentinöl. Diaterebinsäure.

Die Diaterebinsäure ist danach Oxyisopropylbernsteinsäure.

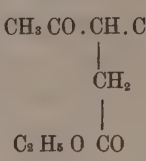
---

*) Wie die Zersetzungsprodukte der Terebinsäure mit dieser Formel im Einklang stehen, wird nachher erörtert.

Bei der Einwirkung von Natrium auf den Terebinsäureäther wird Wasserstoff frei. Um die Frage, welches Wasserstoffatom verdrängt wird, zu beantworten, kann man den Terebinsäureäther mit Acetbernsteinsäureäther vergleichen:

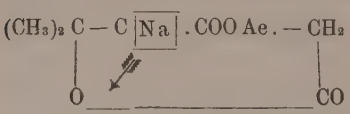


Terebinsäureäther.

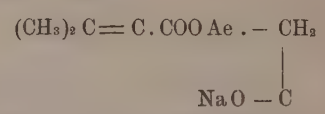


Acetsuccinsäureäther.

Wenn man die Formeln so schreibt, tritt die Analogie hervor, und es erscheint demgemäss das einzeln stehende Wasserstoffatom durch stark elektropositive Metalle ersetzbar. An dessen Stelle tritt vielleicht das Natriumatom; die so constituirte Verbindung ist jedoch nicht beständig, sie lagert sich in teraconsaures Aethyl-Natrium um.



hypoth. Natriumterebinsäureäther.



Teraconsaures Aethyl-Natrium.

Die Reaction mit Natriumalkoholat verläuft ganz analog nach der Gleichung:

$$C_9H_{14}O_4 + NaOC_2H_5 = C_9H_{13}NaO_4 + C_2H_5OH$$

Die Bildung des Isocaprolactons aus der Terebinsäure ergibt sich auch nach der neuen, für diese aufgestellten Structurformel in einfacher Weise; die Kohlensäure spaltet sich aus der freien Carboxylgruppe ab.

In der Brenzterebinsäure ist, da sie mit Bromwasserstoff eine γ Halogensäure und dann Isocaprolacton liefert, das mittlere Kohlenstoffatom der Isopropylgruppe, wie in der Teraconsäure, mit einem zweiwerthigen Rest verbunden, daher schlägt Fittig[22] neuerdings eine der folgenden Formeln für die Brenzterebinsäure vor:

1) $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C-CH_2-CH_2.COOH$ 2) $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C=CH-CH_2.COOH.$

Sowohl die eine wie die andere Formel bedingt die Umlagerung eines Wasserstoffatoms bei der Entstehung der Pyroterebinsäure aus Terebinsäure. Die zweite Formel scheint mir jedoch den Vorzug zu verdienen, weil sich erstens mit ihr die bei der Kalischmelze gemachten Beobachtungen (Chautard, Williams), die Entstehung von Isobuttersäure und Essigsäure betreffend, noch vereinigen lassen, denn auch die Isocrotonsäure gibt mit Kali geschmolzen nicht Propionsäure und Ameisensäure, sondern 2 Mol. Essigsäure*); die folgenden Formeln, in welchen die Spaltung angedeutet ist, zeigen die Analogie:

$(CH_3)_2C=CH-|-CH_2.COOH$ $CH_2=CH-|-CH_2.COOH$

Zweitens spaltet die der Terebinsäure ganz analog constituirte Säure, welche nach Jayne durch Condensation des Benzaldehyds mit bernsteinsaurem Natrium[23] entsteht, beim Erhitzen auch Kohlensäure ab, und geht in Isophenylcrotonsäure über, für welche nur eine Constitution analog der zweiten Formel möglich ist.

$C_6H_5CH-CHCOOH-CH_2$
$\quad\;\; | \qquad\qquad\qquad\quad |$
$\quad\;\; O\_\_\_\_\_CO$

$C_6H_5CH=CH-CH_2.COOH.$
Isophenylcrotonsäure**).

---

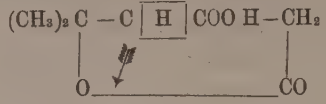
*) Allerdings lagert sich die Isocrotonsäure in Crotonsäure um, aber auch das brenzterebinsaure Calcium ist nicht beständig.

**) Neben der oben für Brenzterebinsäure wahrscheinlioh gemachten Formel ist noch folgende möglich, welche sich von dem freien Trimethylen ableitet; diese Annahme ist, nachdem A. Freund das Trimethylen dargestellt hat (Mon. f. Ch. II. 641), nicht einfach abzuweisen:

$$(CH_3)_2C-CH.COOH-CH_2.$$

Eine Säure dieser Constitution könnte Bromwasserstoff addiren und eine γ substituirte Isocapronsäure geben, indem eine andere als die durch den Austritt von Kohlensäure entstandene Bindung gelöst würde.

Die Teraconsäure entsteht nur in geringer Menge (1%) bei der Destillation der Terebinsäure; ihre Entstehung aus dieser kann nur durch die Annahme einer Umlagerung eines Wasserstoffatoms erklärt werden:



Vollkommen scheint dieser Bildungsweise der Teraconsäure aus Terebinsäure diejenige der Citraconsäure aus Paraconsäure zu entsprechen.

Solche Uebergänge von Oxysäuren resp. diesen entsprechenden Lactonen oder Lactonsäuren in isomere ungesättigte Säuren resp. deren Anhydride und auch umgekehrt ohne Vermittelung von Additionsprodukten sind schon mehrfach beobachtet worden, jedoch lässt sich noch nicht ersehen, an welche besonderen Constitutionsverhältnisse sie gebunden sind. Nachstehend folgt eine Zusammenstellung solcher Uebergänge:

1) Lactonsäuren in Säuren:

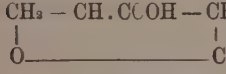
Paraconsäure in Citraconsäure	Th. Swarts, Bull. de la Soc. chim. 1868. IX. 320.
Terebinsäure in Teraconsäure	Geisler, Ann. d. Chem. 208. 50.
Terebinsäure in Brenzterebinsäure	Caillot. — Bredt, Ann. d. Chem. 200. 259.
Carbopyrotritarsäure in Pyrotritarsäure	G. Harrow, Ann. d. Chem. 201. 158.
Säure $C_{11}O_4H_{10}$ in Isophenylcrotonsäure	H. Jayne, Ber. 14. 1824.
Phtalidessigsäure in Orthocarbonzimmtsäure	Gabriel und Michael, Ber. 10. 2203.

2) Säuren in Lactone:

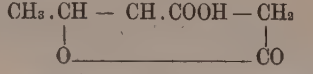
Brenzterebinsäure in Isocaprolacton	Geisler, Ann. d. Chem. 208. 42.

Orthocarbonzimmtsäure in Phtalidessigsäure (= inneres Anhydrid der Benzhydrylessigcarbonsäure) — Gabriel und Michael, Ber. 10. 2203.

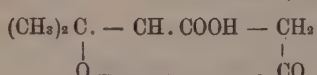
Eine ähnliche Reaction, wie die bei Einwirkung von Natrium oder Natriumalkoholat auf Terebinsäureäther stattfindende, — Ueberführung der Terebinsäure in Teraconsäure, — lässt sich vielleicht mit den homologen Verbindungen Paraconsäureäther und Aethylidenhydratsuccinsäureäther ausführen.



Paraconsäure.

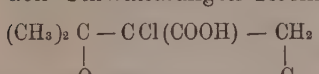


Aethylidenhydratsuccinsäure [23]. Gantter, Dissertat. Würzb. 1878.

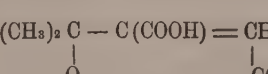


Terebinsäure.

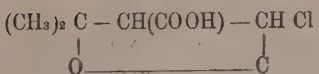
Durch die Untersuchungen Fittigs und Erlenmeyers sind unsere Kenntnisse über das Verhalten der halogensubstituirten Säuren wesentlich gefördert worden; jetzt wissen wir, dass die β substituirten Säuren leicht Kohlensäure abspalten und aus ihnen ungesättigte Körper entstehen, während die γ substituirten Säuren in Lactone übergehen. Die α Chlorterebinsäure zeigt ein anderes Verhalten. Sie bildet unter den jene Reaction herbeiführenden Bedingungen eine Oxysäure und eine ungesättigte Säure; daher kann man für die α Chlorterebinsäure, für Terebilensäure, β Chlorterebinsäure und Chlorterebilensäure folgende Formeln aufstellen, welche den betreffenden Umwandlungen Rechnung tragen:



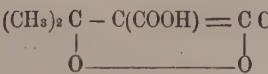
α Chlorterebinsäure.



Terebilensäure.



β Chlorterebinsäure (?).



Chlorterebilensäure.

Die glatte und leichte Bildung eines Substitutionsprodukts durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid, wie bei der Bildung der Chlorterebinsäure, ist jetzt, nachdem Hell und Gantter[24] die besonders leicht stattfindende Bromirung der Säurebromide bei Gegenwart von Phosphor nachgewiesen haben, keine vereinzelt stehende Reaction mehr.

Auffallend ist das Verhalten des diaterebilensauren und diaterebinsauren Kaliums beim Kochen mit Wasser, die schnelle Zersetzung namentlich des ersteren spricht für eine grosse Stabilität der Lactonbildung. Schon Harrow[25] beobachtete bei der Carbopyrotritarsäure und Baeyer[26] bei dem Chlorid des Phthaleins ein ähnliches Verhalten; besonders beachtenswerth sind diese Fälle desshalb, weil sie auf die Möglichkeit hinweisen, dass man bei solchen lactonartigen Verbindungen die Fähigkeit, Salze zu bilden, gar nicht mehr beobachten kann, oder dass man sie wenigstens sehr leicht übersieht.

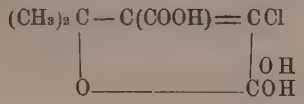
Die γ Oxysäuren (denen γ Amidosäuren und zweibasische Säuren[27], deren Carboxyle sich an benachbarten Kohlenstoffatomen befinden, an die Seite treten*), spalten nicht alle spontan Wasser ab, nicht alle gehen in Lactone über, sondern es hängt die grössere oder geringere Neigung zur Bildung derselben von anderen Bedingungen ab, wie das Vorhandensein von Hydroxylgruppen, welche die Neigung zur Wasserabspaltung zu verringern, oder von doppelten Bedingungen, welche dieselbe zu vermehren scheinen.

Eine besondere Erwähnung verdient der Wassergehalt der Calciumsalze der Chlorterebinsäure und Chlorterebilensäure; in dem ersteren konnte das Wasser gar nicht entfernt werden, weil sich das Salz schon bei 150° zersetzt und bei dem chlorterebilensauren Calcium war eine Temperatur von 170° nothwendig, um das Salz wasserfrei zu erhalten. Schon oft ist ver-

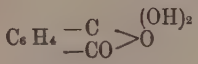
---

*) Auch Ed. Hjelt[28] weist in seinen »Undersöckningar öfver Laktoner och Laktonbildning« auf zwischen Anhydriden und Lactonen bestehende Beziehungen hin.

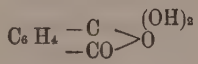
sucht worden, einen solchen Wassergehalt nicht durch eine Molekularaddition, sondern durch Atomverkettung zu erklären; will man dies z. B. in dem Fall der Chlorterebilensäure thun, so kann man etwa folgende Formel aufstellen:



Lässt man eine solche Auffassung zu, so kommt man auch zur Frage nach der Constitution z. B. der Phtalsäure und Bernsteinsäure, deren Eigenschaften und Chloride mit den Formeln



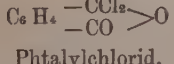
Phtalsäure



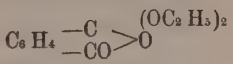
Bernsteinsäure

nicht im Widerspruch stehen; diese Säuren wären dann γ Dioxylactone.

Sind die Phtalsäureäther analog constituirt, so ist die glatte Bildung derselben aus Phtalylchlorid mit der Constitution desselben vollkommen übereinstimmend.



Phtalylchlorid.



Phtalsäureäther.

Vielleicht ist eine solche Auffassung neben der üblichen auch verwerthbar für die Erklärung von Isomeriefällen.

Literaturangaben.

1) Bromeis, Ann. Chem. Pharm. 37, 297.

2) Rabourdin, Ann. Chem. Pharm. 52, 292.

3) Caillot, Ueber das Terpentinöl. Journal f. Ch. 42, 233. Jahresbericht f. Ch. 1847/48. 727.

4) Svanberg und Ekmann, Einwirkung von Salpetersäure auf Terpentinöl. Journal f. Ch. 66, 219. Limprichts Lehrbuch p. 1016.

5) Chautard, Brenzterebinsäure. Jahresbericht 1855, 652.

6) C. Williams, Ueber Terebinsäure und Pyroterebinsäure. Ber. d. D. Ch. Ges. 6, 1094.

7) Fittig und B. Mielck, Ueber die Constitution der Terebinsäure. Ber. d. d. ch. Ges. 7, 649. Ueber die Constitution der Terebinsäure und Brenzterebinsäure. Ann. d. Ch. 180, 45.

8) Hlasiwetz und Grabowski, Zersetzung der Camphersäure durch schmelzendes Aetzkali. Ann. d. Ch. 145, 205.

9) Fittig und J. Bredt, Brenzterebinsäure. Ann. d. Ch. 200, 58. 59.

10) J. Bredt, Zur Constitution der Lactone. Ber. d. ch. Ges. 13, 748.

11) Erlenmeyer, Ueber Phenylmilchsäuren. Ber. d. d. ch. Ces. 13, 305.

12) Fittig, Ueber die Constitution der Lactone und ihre Bildung aus den Additionsprodukten der ungesättigten Säuren. Ann. d. Ch. 208, 111.

13) C. Geisler, Ueber die Brenzterebinsäure. Ann. d. Ch. 208, 37.

14) J. Bredt, Ueber das Lacton der Isocapronsäure. Dissertation. Strassburg 1880. Ann. d. Ch. 208, 55.

15) Limprichts Lehrbuch p. 1016.

16) F. Meilly, Ueber Aconsäure. Ber. d. d ch. Ges. 6, 249.

17) R. Meyer, Oxydation der Cuminsäure durch übermangansaures Kali. Ber. d. d. ch. Ges. 11, 1888. Ueber Hydroxylirung durch directe Oxydation. Ber. d. d. ch. Ges. 11, 1787. (R. Meyer und H. Boner) 12, 2288. 14, 1185, 2391.

18) v. Miller, Ueber Hydroxyvaleriansäuren und Angelikasäuren. Ann. d. Ch. 200, 279.

19) J. Bredt, Ueber das Lacton der Isocapronsäure. Ann. d. Ch. 208, 55. Ber. d. d. ch. Ges. 13, 748.

20) W. Roser, Zur Kenntniss der Terebinsäure. Ber. d. d. ch. Ges. 15, 295.

21) G. Waltz, Ueber Propyl- und Isopropylbernsteinsäure. Ber. d. d. ch. Ges. 15, 608.

22) Fittig, Zur Kenntniss der bei den Synthesen nach Perkin stattfindenden Reaction. Ber. d. d. ch. Ges. 14, 1824.

23) Gantter, Aethylidenhydratsuccinsäure. Dissertation. Würzburg 1878.

24) C. Hell und Gantter, Ueber eine neue Bromirungsmethode organischer Säuren. Ber. d. d. chem. Ges. 14, 891.

25) G. Harrow, Ueber die Produkte der Schwefelsäurespaltung des Diacetsuccinsäureäthers. Ann. d. Ch. 201, 160.

26) Baeyer, Ueber die Verbindungen der Phtalsäure mit den Phenolen. Ann. d. Ch. 202, 39.

27) W. Roser, Ueber die Wasserabspaltung innerhalb des Moleküls. Ber. d. d. ch. Ges. 15, 1329.

28) Ed. Hjelt, Undersökningar öfver Laktoner och Laktonbildning p. 83.

Vorstehende Arbeit wurde während der letzten Semester in den chemischen Universitätslaboratorien zu Strassburg begonnen und in Marburg weitergeführt. Den Herren Professoren Fittig und Zincke spreche ich für die freundliche Unterstützung, welche sie mir zu Theil werden liessen, meinen besten Dank aus.